

**(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)**

**(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle**  
Bureau international



**(43) Date de la publication internationale**  
**9 septembre 2005 (09.09.2005)**

**PCT**

**(10) Numéro de publication internationale**  
**WO 2005/083139 A1**

**(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :**  
**C22C 21/00**, 21/12, 45/08

**(74) Mandataires :** SUEUR, Yvette etc.; Cabinet Sueur & L'Helgoualch, 109, boulevard Haussmann, F-75008 Paris (FR).

**(21) Numéro de la demande internationale :**  
PCT/FR2005/0000290

**(81) États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

**(22) Date de dépôt international :** 9 février 2005 (09.02.2005)

**(84) États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**(25) Langue de dépôt :** français

**Publiée :**

— *avec rapport de recherche internationale*

**(26) Langue de publication :** français

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

**(30) Données relatives à la priorité :**  
0401536 16 février 2004 (16.02.2004) FR

**(71) Déposants** (*pour tous les États désignés sauf US*) : **SAINT GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN [FR/FR]**; "Les Miroirs", 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]**; 3, rue Michel-Ange, F-75016 Paris (FR).

**(72) Inventeurs; et**

**(75) Inventeurs/Déposants** (*pour US seulement*) : **RAFFY, Stéphane** [FR/FR]; 24, rue Péladent, F-84300 Cavalaire (FR). **DUBOIS, Jean-Marie** [FR/FR]; 5, rue du Docteur Zivré, F-54340 Pompey (FR). **DEMANGE, Valérie** [FR/FR]; 21, rue du Maréchal Oudinot, F-54000 Nancy (FR). **DE WEERD, Marie-Cécile** [FR/FR]; 13, avenue de Saurupt, F-54600 Villiers Les Nancy (FR).

**(54) Title:** METAL COATING FOR A KITCHEN UTENSIL

**(54) Titre :** REVETEMENT METALLIQUE POUR USTENSILE DE CUISSON

**(57) Abstract:** The invention relates to a metal coating for a kitchen utensil for food products. The coating consists of an aluminium-based alloy containing more than 80 % by mass of one or several quasi-crystalline or approximating phases, having the following composition: Al<sub>a</sub>(Fe<sub>1-x</sub>X<sub>x</sub>)<sub>b</sub>(Cr<sub>1-y</sub>Y<sub>y</sub>)<sub>Z<sub>z</sub>J<sub>j</sub>} wherein X represents one or several isolectronic elements of Fe, selected from Ru and Os; Y represents one or several isolectronic elements of Cr, selected from Mo and W; Z is an element or a mixture of elements selected from Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Rh, Ni and Pd; J represents unavoidable impurities other than copper; a + b + c + z = 100; 5 b 15; 10 c 29; 0 z 10; xb=2; yc=2; j<1.</sub>

**(57) Abrégé :** L'invention concerne un revêtement métallique pour un ustensile de cuisson de produits alimentaires. Le revêtement est constitué par un alliage à base d'aluminium contenant plus de 80% en masse d'une ou plusieurs phases quasicristallines ou approximantes, ayant la composition Al<sub>a</sub>(Fe<sub>1-x</sub>X<sub>x</sub>)<sub>b</sub>(Cr<sub>1-y</sub>Y<sub>y</sub>)<sub>Z<sub>z</sub>J<sub>j</sub>} dans laquelle X représente un ou plusieurs éléments isoélectroniques de Fe, choisis parmi Ru et Os ; Y représente un ou plusieurs éléments isoélectriques de Cr, choisis parmi Mo et W ; Z est un élément ou un mélange d'éléments choisis parmi Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Rh, Ni et Pd ; J représente les impuretés inévitables autres que le cuivre ; a + b + c + z = 100 ; 5 b 15 ; 10 c 29 ; 0 z 10 ; xb≤2 ; yc≤2 ; j<1.</sub>

**WO 2005/083139 A1**

**Revêtement métallique pour ustensile de cuisson**

La présente invention concerne un revêtement métallique pour un ustensile de cuisson.

Divers métaux ou alliages métalliques, par exemple les alliages d'aluminium, sont connus pour leurs bonnes propriétés mécaniques, leur bonne conductibilité thermique, leur légèreté, leur faible coût et ils ont trouvé de nombreuses applications depuis longtemps, notamment pour les ustensiles et appareils de cuisson. Toutefois la plupart de ces métaux ou alliages métalliques présentent des inconvénients liés à leur dureté et leur résistance à l'usure insuffisantes, ou à leur faible résistance à la corrosion.

Des tentatives pour obtenir des alliages aux propriétés améliorées ont été faites, et elles ont abouti notamment aux alliages quasicristallins. Par exemple FR-2 744 839 décrit des alliages quasicristallins ayant la composition atomique  $Al_aX_dY_eI_g$  dans laquelle X représente au moins un élément choisi parmi B, C, P, Ge et Si, Y représente au moins un élément choisi parmi V, Mo, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh et Pd, I représente les impuretés d'élaboration inévitables,  $0 \leq g \leq 2$ ,  $0 \leq d \leq 5$ ,  $18 \leq e \leq 29$ , et  $a+d+e+g=100\%$ . L'utilisation d'un alliage ayant la composition  $Al_{11}Cu_9Fe_{10}Cr_{10}$  comme revêtement interne d'un récipient de cuisson en verre Pyrex® est également décrite. FR-2 671 808 décrit des alliages quasicristallins ayant la composition atomique  $Al_aCu_bCo_b(B, C)_cM_dN_eI_f$ , dans laquelle M représente un ou plusieurs éléments choisis parmi Fe, Cr, Mn, Ru, Mo, Ni, Os, V, Mg, Zn, Pd, N représente un ou plusieurs éléments choisis parmi W, Ti, Zr, Hf, Rh, Nb, Ta, Y, Si, Ge et les terres rares, et I représente les impuretés d'élaboration inévitables, avec  $a \geq 50$ ,  $0 \leq b \leq 14$ ,  $0 \leq b' \leq 22$ ,  $0 < b+b' \leq 30$ ,  $0 \leq c \leq 5$ ,  $8 \leq d \leq 30$ ,  $0 \leq e \leq 4$ ,  $f \leq 2$  et  $a+b+b'+c+d+e+f=100\%$ . Les alliages ayant la composition  $Al_aCu_bCo_b(B, C)_cM_dN_eI_f$ , avec  $0 \leq b \leq 5$ ,  $0 < b' < 22$ ,  $0 < c < 5$ , et M représente Mn+Fe+Cr ou Fe+Cr sont recommandés comme revêtement pour des ustensiles de cuisson. Selon Z. Minevski, et al., [Symposium MRS Fall 2003, "Electrocodeposited Quasicrystalline Coatings for Non-stick, Wear Resistant Cookware"

les alliages quasicristallins ont de bonnes propriétés mécaniques et des caractéristiques de surface qui les rendent particulièrement utiles pour diverses applications, notamment pour le revêtement d'ustensiles de cuisson.

5 L'alliage  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{12}$  est cité en particulier.

Bien que les alliages quasicristallins présentent de manière générale de bonnes propriétés mécaniques, de bonnes propriétés de transfert thermique et une bonne résistance aux chocs et à l'abrasion, tous ne sont cependant pas utilisables comme revêtement pour les ustensiles de cuisson d'aliments. Dans cette application particulière, l'alliage quasicristallin est en contact avec les aliments, qui constituent un milieu salin (du fait de l'addition de chlorure de sodium à la plupart des aliments) et éventuellement acide. Il est donc nécessaire que le revêtement quasicristallin présente une bonne résistance à la corrosion provoquée par ce type de milieu. Or les alliages généralement recommandés contiennent du cuivre, qui est à l'origine d'une faible résistance à la corrosion.

20 Le but de la présente invention est de fournir un alliage quasicristallin susceptible d'être utilisé comme revêtement pour la surface d'un ustensile de cuisson en contact avec l'aliment à cuire, qui présente de bonnes propriétés mécaniques, ainsi qu'une bonne résistance à la rayure et à 25 la corrosion.

La présente invention a donc pour objet un revêtement pour un ustensile ou un appareil de cuisson de produits alimentaires, ainsi que les ustensiles et les appareils portant ledit revêtement.

30 Un revêtement selon la présente invention est constitué par un alliage à base d'aluminium contenant plus de 80% en masse d'une ou plusieurs phases quasicristallines ou approximantes, ayant la composition atomique  $\text{Al}_a(\text{Fe}_{1-x}\text{X}_x)_b(\text{Cr}_{1-y}\text{Y}_y)_c\text{Z}_z\text{J}_j$  dans laquelle :

- 35 • X représente un ou plusieurs éléments isoélectroniques de Fe, choisis parmi Ru et Os ;  
• Y représente un ou plusieurs éléments isoélectroniques de Cr, choisis parmi Mo et W ;

- Z est un élément ou un mélange d'éléments choisis parmi Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Rh, Ni et Pd ;
- J représente les impuretés inévitables, autres que Cu ;
- a + b + c + z = 100
- 5 • 5 ≤ b ≤ 15 ; 10 ≤ c ≤ 29 ; 0 ≤ z ≤ 10 ;
- xb ≤ 2
- yc ≤ 2
- j<1.

Dans un mode de réalisation particulier, l'alliage 10 quasicristallin a une composition atomique  $\text{Al}_a\text{Fe}_b\text{Cr}_c\text{J}_j$ , dans laquelle :

- a + b + c + j = 100
- 5 ≤ b ≤ 15 ; 10 ≤ c ≤ 29 ; j<1.

Un revêtement selon la présente invention peut être 15 obtenu à partir d'un lingot pré-élaboré, ou de lingots des éléments séparés pris comme cibles dans un réacteur de pulvérisation cathodique ou encore par dépôt de phase vapeur produite par la fusion sous vide du matériau massif, dans tous les cas à partir de matériaux exempts de cuivre.

20 Le revêtement peut également être obtenu par projection thermique, par exemple à l'aide d'un chalumeau oxy-gaz, d'un chalumeau supersonique ou d'une torche à plasma, à partir d'une poudre constituée par un alliage ayant la composition finale souhaitée.

25 Le revêtement peut en outre être obtenu par électro-déposition, à partir d'une poudre d'alliage quasicristallin ayant la composition souhaitée pour le revêtement final.

Un alliage destiné à être utilisé sous forme massique ou sous forme de poudre pour l'élaboration d'un revêtement 30 selon l'invention peut être obtenu par les procédés d'élaboration métallurgique classiques, c'est-à-dire qui comportent une phase de refroidissement lent (soit  $\Delta T/t$  inférieur à quelques centaines de degrés par minute). Par exemple, des lingots peuvent être obtenus par fusion des éléments métalliques séparés ou de préalliages dans un creuset en graphite brasqué sous une couverture de gaz protecteur (argon, azote), de flux de couverture d'usage classique en métallurgie d'élaboration, ou dans un creuset maintenu sous

vide. Il est possible aussi d'utiliser des creusets en céramique réfractaire ou en cuivre refroidi avec un chauffage par courant haute fréquence. La préparation d'une poudre d'alliage peut alors s'effectuer par broyage mécanique. Une 5 poudre constituée de particules sphériques peut en outre être obtenue par atomisation de l'alliage liquide par un jet d'argon selon une technique classique, une telle poudre étant particulièrement adaptée à la préparation de revêtements par projection thermique.

10 Un autre objet de la présente invention est un ustensile ou un appareil de cuisson de produits alimentaires, dans lequel la surface en contact avec les produits alimentaires porte un revêtement selon la présente invention.

La présente invention est illustrée par l'exemple 15 suivant, auquel elle n'est cependant pas limitée.

### **Exemple**

#### Préparation d'un revêtement AlFeCr par projection plasma

Un alliage ayant la composition atomique  $\text{Al}_{\sim 70}\text{Fe}_{\sim 10}\text{Cr}_{\sim 20}$  (c'est-à-dire une composition pondérale  $\text{Al}_{\sim 54,2}\text{Fe}_{\sim 16,0}\text{Cr}_{\sim 29,8}$ ) a été mis sous forme de poudre par atomisation, avec un diamètre de capillaire de 4 mm et une pression d'azote de 4 bars. La poudre a été séparée en tranches granulométriques et on a conservé les poudres ayant une dimension de grains entre 20  $\mu\text{m}$  et 90  $\mu\text{m}$ . La composition massique réelle de la 25 poudre après atomisation est  $\text{Al}_{53,8 \pm 0,5}\text{Fe}_{16,4 \pm 0,2}\text{Cr}_{29,9 \pm 0,3}$ .

A l'aide de la poudre ainsi obtenue, on a réalisé un dépôt de revêtement sur un substrat en inox 316L préchauffé à 250°C, à l'aide d'une torche à plasma avec un débit d'hydrogène de 0,4 l/min. Le revêtement obtenu a une 30 épaisseur de 200 à 300  $\mu\text{m}$ .

A titre comparatif, on a effectué des dépôts par projection plasma sur des substrats en inox 316L, à partir de la composition  $\text{Al}_{71}\text{Cr}_{10,6}\text{Fe}_{8,7}\text{Cu}_{9,7}$  (« Cristome Al») relativement riche en cuivre, et de la composition 35  $\text{Al}_{69,5}\text{Cu}_{0,54}\text{Cr}_{20,26}\text{Fe}_{9,72}$  (A11) dans laquelle le taux de cuivre est très faible.

Des tests de corrosion (test galvanique, impédancemétrie et test d'immersion) ont été effectués sur des échantillons constitués par un disque de 25 mm de diamètre ont été traités par polissage métallographique jusqu'au 5 feutre chargé de particules de diamant de 3 µm.

#### Tests galvanométriques

Les tests galvaniques simulent une corrosion accélérée. Ils ont effectués sur un revêtement selon l'invention de l'exemple 1, ainsi qu'à titre comparatif sur les revêtements 10 d'alliage A1 et A11 selon le mode opératoire suivant. On a immergé dans une solution aqueuse de NaCl 0,35 M à 60°C, un échantillon à tester qui servira d'électrode de travail, une plaque de platine qui servira de contre-électrode et une électrode de référence. On a imposé un potentiel croissant 15 entre l'électrode de référence et l'échantillon.  $\Delta E$  représente le décalage entre le potentiel d'abandon (c'est-à-dire le potentiel qui existe intrinsèquement entre l'échantillon et l'électrode de référence), et le potentiel à partir duquel commence la dissolution du revêtement. Les 20 résultats des tests galvaniques effectués sont rassemblés dans le tableau ci-après.

#### Mesures d'impédancemétrie

Les mesures d'impédancemétrie sont effectuées dans une cellule similaire à celle qui est utilisée pour les tests 25 galvaniques. A partir du potentiel d'équilibre, on impose à la cellule un potentiel sinusoïdal autour du potentiel d'équilibre, et on mesure l'impédance complexe en fonction de la fréquence de la sinusoïde. On trace un diagramme de Nyquist qu'on modélise à l'aide de circuits équivalents qui 30 donnent des capacités interfaciales (reliées à la surface développée de l'échantillon) et des résistances de transfert (reliées à la résistance au passage en solution des ions métalliques). Le courant de corrosion  $I_c$  est déterminé par la relation  $I_c = 0,02/Rt$ , Rt étant la résistance de 35 transfert.

Tests d'immersion

Pour les tests d'immersion, les échantillons ont placés pendant 20 h dans une solution aqueuse NaCl 0,35 M à 60°C. Après extraction des échantillons, on a examiné l'état de la surface et on a analysé les solutions d'immersion.

Les résultats de l'ensemble des tests sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Echantillon	Exemple 1	A1	A11
Dureté Vickers (sous 100 g)	462	400	
Tests de corrosion			
I <sub>c</sub>	9	20	21
ΔE (en V)	1,36	0,40	
Résistance de transfert après 2 h ( $\Omega/cm^2$ )	65300	15500	
Test d'immersion, mesure de dissolution			
Al (mg/l)	0,50	1,10	
Cr (mg/l)	<0,01	0,14	
Fe (mg/l)	<0,01	0,10	
Cu (mg/l)		<0,01	

Ces résultats montrent que l'absence de Cu rend l'alliage moins sensible à la corrosion en milieu NaCl 0,35 M et moins sensible à la dissolution dans l'eau salée. Une très faible quantité de Cu, de l'ordre de 0,54% atomique, c'est-à-dire un ordre de grandeur qui est celui des impuretés, est suffisant pour diminuer de manière significative la résistance à la corrosion d'un alliage. Il apparaît ainsi qu'il est impératif que les alliages utilisés pour des revêtements d'ustensiles de cuisson sont totalement exempts de cuivre.

**Revendications**

1. Revêtement pour ustensile ou appareil pour la cuisson de produits alimentaires, caractérisé en ce qu'il est constitué par un alliage à base d'aluminium contenant plus de 80% en masse d'une ou plusieurs phases quasicristallines ou approximantes, ayant la composition  $Al_a(Fe_{1-x}X_x)_b(Cr_{1-y}Y_y)_cZ_zJ_j$  dans laquelle :

- X représente un ou plusieurs éléments isoélectronique de Fe, choisis parmi Ru et Os ;
- 10 • Y représente un ou plusieurs éléments isoélectroniques de Cr, choisis parmi Mo et W ;
- Z est un élément ou un mélange d'éléments choisis parmi Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Rh, Ni et Pd ;
- J représente les impuretés inévitables autres que le cuivre ;
- 15 •  $a + b + c + z = 100$
- $5 \leq b \leq 15 ; 10 \leq c \leq 29 ; 0 \leq z \leq 10$  ;
- $x_b \leq 2$
- $y_c \leq 2$
- 20 •  $j < 1$ .

2. Revêtement selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alliage quasicristallin a une composition atomique  $Al_aFe_bCr_cJ_j$ , dans laquelle :

- $a + b + c + j = 100$
- 25 •  $5 \leq b \leq 15 ; 10 \leq c \leq 29 ; j < 1$

3. Ustensile ou appareil pour la cuisson de produits alimentaires, caractérisé en ce que la surface dudit ustensile ou appareil qui est en contact avec les produits alimentaires porte un revêtement selon l'une des 30 revendications 1 ou 2.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2005/000290

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C22C21/00 C22C21/12 C22C45/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, INSPEC

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 671 808 A (CENTRE NAL RECHERC SCIENTIFIQUE) 24 July 1992 (1992-07-24) cited in the application claims 1-18 -----	1-3
A	FR 2 744 839 A (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE CNRS) 14 August 1997 (1997-08-14) cited in the application claims 1-19 -----	1-3
A	EP 0 356 287 A (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) 28 February 1990 (1990-02-28) claims 1-13 ----- -/-	1-3

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 June 2005

Date of mailing of the international search report

24/06/2005

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Chebeleu, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2005/000290

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SADOC A ET AL: "STRUCTURAL RELATIONSHIPS BETWEEN NON-CRYSTALLINE PHASES IN ALMN AND ALFECR SYSTEMS THROUGH EXAFS MEASUREMENTS" JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER, BRISTOL, GB, vol. 1, no. 27, 10 July 1989 (1989-07-10), pages 4283-4296, XP008035837 the whole document -----	1-3
A	EP 0 675 209 A (YKK CORPORATION; MASUMOTO, TSUYOSHI; INOUE, AKIHISA; TEIKOKU PISTON RI) 4 October 1995 (1995-10-04) claims 1-8 -----	1-3
A	EP 0 821 072 A (INOUE, AKIHISA; YKK CORPORATION; MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION; YAM) 28 January 1998 (1998-01-28) claims 1-11 -----	1-3
A	US 5 571 344 A (DUBOIS ET AL) 5 November 1996 (1996-11-05) claims 1-10 -----	1-3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/000290

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR 2671808	A	24-07-1992	FR	2671808 A1	24-07-1992
			AU	648876 B2	05-05-1994
			AU	1271792 A	27-08-1992
			DE	69223180 D1	02-01-1998
			DE	69223180 T2	23-04-1998
			EP	0521138 A1	07-01-1993
			ES	2110492 T3	16-02-1998
			WO	9213111 A1	06-08-1992
			JP	3244178 B2	07-01-2002
			JP	5505649 T	19-08-1993
			US	5432011 A	11-07-1995
			US	5652877 A	29-07-1997
FR 2744839	A	14-08-1997	WO	9900458 A1	07-01-1999
			FR	2744839 A1	14-08-1997
			EP	0993491 A1	19-04-2000
			US	6589370 B1	08-07-2003
			AT	224935 T	15-10-2002
			CA	2295711 A1	07-01-1999
			DE	69715926 D1	31-10-2002
			DE	69715926 T2	28-05-2003
			ES	2184110 T3	01-04-2003
			JP	2002510357 T	02-04-2002
			PT	993491 T	28-02-2003
EP 0356287	A	28-02-1990	FR	2635117 A1	09-02-1990
			AT	108219 T	15-07-1994
			CA	1336549 C	08-08-1995
			DE	68916597 D1	11-08-1994
			DE	68916597 T2	19-01-1995
			EP	0356287 A1	28-02-1990
			ES	2058574 T3	01-11-1994
			WO	9001567 A1	22-02-1990
			JP	2792701 B2	03-09-1998
			JP	3501392 T	28-03-1991
			US	5204191 A	20-04-1993
EP 0675209	A	04-10-1995	JP	2795611 B2	10-09-1998
			JP	7268528 A	17-10-1995
			DE	69502867 D1	16-07-1998
			DE	69502867 T2	21-01-1999
			EP	0675209 A1	04-10-1995
			US	5593515 A	14-01-1997
EP 0821072	A	28-01-1998	JP	3391636 B2	31-03-2003
			JP	10036951 A	10-02-1998
			DE	69716526 D1	28-11-2002
			DE	69716526 T2	18-06-2003
			EP	0821072 A1	28-01-1998
			US	6074497 A	13-06-2000
US 5571344	A	05-11-1996	FR	2685349 A1	25-06-1993
			CA	2106399 A1	21-06-1993
			DE	69209057 D1	18-04-1996
			DE	69209057 T2	02-10-1996
			EP	0572646 A1	08-12-1993
			WO	9313237 A1	08-07-1993
			JP	6505773 T	30-06-1994

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/000290

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5571344	A	JP 3153553 B2	09-04-2001
		US 6183887 B1	06-02-2001
		US 5649282 A	15-07-1997
		US 5888661 A	30-03-1999

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2005/000290

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C22C21/00 C22C21/12 C22C45/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C22C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, INSPEC

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 671 808 A (CENTRE NAL RECHERC SCIENTIFIQUE) 24 juillet 1992 (1992-07-24) cité dans la demande revendications 1-18 -----	1-3
A	FR 2 744 839 A (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE CNRS) 14 août 1997 (1997-08-14) cité dans la demande revendications 1-19 -----	1-3
A	EP 0 356 287 A (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) 28 février 1990 (1990-02-28) revendications 1-13 ----- -/-	1-3

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 juin 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/06/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Chebeleu, A

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2005/000290

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	SADOC A ET AL: "STRUCTURAL RELATIONSHIPS BETWEEN NON-CRYSTALLINE PHASES IN ALMN AND ALFECR SYSTEMS THROUGH EXAFS MEASUREMENTS" JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER, BRISTOL, GB, vol. 1, no. 27, 10 juillet 1989 (1989-07-10), pages 4283-4296, XP008035837 1e document en entier -----	1-3
A	EP 0 675 209 A (YKK CORPORATION; MASUMOTO, TSUYOSHI; INOUE, AKIHISA; TEIKOKU PISTON RI) 4 octobre 1995 (1995-10-04) revendications 1-8 -----	1-3
A	EP 0 821 072 A (INOUE, AKIHISA; YKK CORPORATION; MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION; YAM) 28 janvier 1998 (1998-01-28) revendications 1-11 -----	1-3
A	US 5 571 344 A (DUBOIS ET AL) 5 novembre 1996 (1996-11-05) revendications 1-10 -----	1-3

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2005/000290

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2671808	A 24-07-1992	FR 2671808 A1 AU 648876 B2 AU 1271792 A DE 69223180 D1 DE 69223180 T2 EP 0521138 A1 ES 2110492 T3 WO 9213111 A1 JP 3244178 B2 JP 5505649 T US 5432011 A US 5652877 A	24-07-1992 05-05-1994 27-08-1992 02-01-1998 23-04-1998 07-01-1993 16-02-1998 06-08-1992 07-01-2002 19-08-1993 11-07-1995 29-07-1997
FR 2744839	A 14-08-1997	WO 9900458 A1 FR 2744839 A1 EP 0993491 A1 US 6589370 B1 AT 224935 T CA 2295711 A1 DE 69715926 D1 DE 69715926 T2 ES 2184110 T3 JP 2002510357 T PT 993491 T	07-01-1999 14-08-1997 19-04-2000 08-07-2003 15-10-2002 07-01-1999 31-10-2002 28-05-2003 01-04-2003 02-04-2002 28-02-2003
EP 0356287	A 28-02-1990	FR 2635117 A1 AT 108219 T CA 1336549 C DE 68916597 D1 DE 68916597 T2 EP 0356287 A1 ES 2058574 T3 WO 9001567 A1 JP 2792701 B2 JP 3501392 T US 5204191 A	09-02-1990 15-07-1994 08-08-1995 11-08-1994 19-01-1995 28-02-1990 01-11-1994 22-02-1990 03-09-1998 28-03-1991 20-04-1993
EP 0675209	A 04-10-1995	JP 2795611 B2 JP 7268528 A DE 69502867 D1 DE 69502867 T2 EP 0675209 A1 US 5593515 A	10-09-1998 17-10-1995 16-07-1998 21-01-1999 04-10-1995 14-01-1997
EP 0821072	A 28-01-1998	JP 3391636 B2 JP 10036951 A DE 69716526 D1 DE 69716526 T2 EP 0821072 A1 US 6074497 A	31-03-2003 10-02-1998 28-11-2002 18-06-2003 28-01-1998 13-06-2000
US 5571344	A 05-11-1996	FR 2685349 A1 CA 2106399 A1 DE 69209057 D1 DE 69209057 T2 EP 0572646 A1 WO 9313237 A1 JP 6505773 T	25-06-1993 21-06-1993 18-04-1996 02-10-1996 08-12-1993 08-07-1993 30-06-1994

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2005/000290

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 5571344	A	JP	3153553 B2	09-04-2001
		US	6183887 B1	06-02-2001
		US	5649282 A	15-07-1997
		US	5888661 A	30-03-1999